



⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 198 36 663 A 1

⑯ Int. Cl.⁷:
C 08 F 4/643
C 08 F 10/00
C 07 F 17/00
// (C08F 210/00,
236:04)

⑯ Anmelder:
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

⑯ Erfinder:
Langstein, Gerhard, Dr., 51515 Kürten, DE;
Bochmann, Manfred, Prof. Dr., Norwich, GB;
Dawson, David M., Buckinghamshire, GB; Carr,
Andrew G., Lancashire, GB; Commander, Ron, Dr.,
Sarnia, CA

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑯ Verfahren zur Herstellung von Polyisoolefinen mittels neuer Initiatorsysteme vom Metallocen-Typ
 ⑯ Polyisoolefine werden hergestellt, indem man Isoolefine, gegebenenfalls mit konjugierten oder nichtkonjugierten Dienen und/oder kationisch polymerisierbaren, ein- oder mehrfach ungesättigten Verbindungen bei Temperaturen von -100°C bis +100°C und Drücken von 0,1 bis 100 bar in Lösung, in Suspension oder in der Gasphase polymerisiert in Gegenwart von Initiatorsystemen, bestehend aus den Komponenten A), B) und/oder C):
 A) $[\text{Cp}^*]_2\text{MH}_2$; $[\text{Cp}^*]_2\text{MH}_2$
 B) $\text{BR}^3\text{R}^4\text{R}^5$ und/oder
 C) $[\text{CPh}_3]^*[\text{BR}^6\text{R}^7\text{R}^8\text{R}^9]$,
 worin
 Cp* ein gegebenenfalls substituierter Cyclopentadienylrest ist,
 M für Titan, Zirkonium und Hafnium stehen kann und
 R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ und R⁹ für C₁-C₁₀-Alkyl- oder C₃-C₁₀-Cycloalkyl- oder C₆-C₈-Arylgruppen, die ein- oder mehrfach durch Halogen substituiert sein können, stehen.

BEST AVAILABLE
THIS PAGE BLANK (USPTO)

DE 198 36 663 A 1

DE 198 36 663 A 1

DE 198 36 663 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyisoolefinen durch Polymerisation in Lösung, in Suspension oder in der Gasphase, gegebenenfalls in Gegenwart von konjugierten oder nichtkonjugierten Dienen und/ oder kationisch polymerisierbaren, ein- oder mehrfach ungesättigten Verbindungen in Gegenwart von neuen Initiatorsystemen. Des weiteren betrifft die vorliegende Erfindung neue Initiatorsysteme insbesondere für die Polymerisation von Isoolefinen.

Die kationische Polymerisation von Isoolefinen, ganz besonders von Isobuten, ist seit langem bekannt und in zahlreichen Veröffentlichungen beschrieben (siehe z. B. J. P. Kennedy, E. Marechal, Carbocationic Polymerization, 1982, A. 10 Gandini und H. Cheradame in "Advances in Polymer Science", Band 34/35 (1980)). Als Initiatoren für die Polymerisation werden nach dem Stand der Technik Lewis-Säuren oder Protonensäuren verwendet. Die Polymerisation wird bevorzugt in Gegenwart von halogenierten Kohlenwasserstoffen, wie Methylchlorid oder Methylenchlorid, durchgeführt. Nachteilig bei den Verfahren nach dem Stand der Technik ist jedoch, daß die zur Herstellung von Butylkautschuk verwendeten Comonomeren, wie Isopren, zu einer sehr starken Absenkung des Molekulargewichts im Vergleich zu den Homopolymeren und vor allem bei höheren Polymerisationstemperaturen zu unbrauchbaren Produkten führen.

Dies gilt auch für die aus US 5 448 001 bekannten Initiatorsysteme vom Metallocen-Typ und ebenfalls für die von T. D. Shaffer et al. in J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem., Vol. 35, 329-344 (1997) beschriebenen Initiatorsysteme mit nichtkoordinierenden Anionen. In der WO 97/44370 wird die Copolymerisation von Ethylen mit Isoolefinen unter Verwendung von Metallocenkatalysatoren beschrieben.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es nun, ein Initiatorsystem zur Verfügung zu stellen, mit dem Isoolefine und Diene auch bei höheren Temperaturen zu hochmolekularen Produkten copolymerisiert werden können.

Es wurde nun gefunden, daß hochmolekulare Butylkautschuk bei erhöhten Temperaturen und in gut beherrschbarer Weise hergestellt werden können, wenn man die Polymerisation in Gegenwart eines Initiatorsystems durchführt, das auf einer mono- und/oder dimeren Titan-, Zirkonium- oder Hafniumcyclopentadienylhydridverbindung und einer Borverbindung basiert.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demnach ein Verfahren zur Herstellung von Butylkautschuk, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man Isoolefine der Formel $\text{CH}_2 = \text{CR}^1\text{R}^2$ mit R^1 für Methyl und R^2 für $\text{C}_1\text{-C}_{10}\text{-Alkyl}$ oder $\text{C}_3\text{-C}_{10}\text{-Cycloalkyl}$, gegebenenfalls mit konjugierten oder nichtkonjugierten Dienen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen und/ oder kationisch polymerisierbaren, ein- oder mehrfach ungesättigten Verbindungen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen, bei Temperaturen von -100°C bis $+100^\circ\text{C}$ und Drücken von 0,1 bis 100 bar in Lösung, in Suspension oder in der Gasphase polymerisiert in Gegenwart von Initiatorsystemen bestehend aus den Komponenten A), B) und/oder C)

- A) $[\text{Cp}^*]_2\text{MH}_2$; $(\text{Cp}^*)_2\text{MH}_2$
- B) $\text{BR}^3\text{R}^4\text{R}^5$ und/oder

35 C) $[\text{CPh}_3] \cdot [\text{BR}^6\text{R}^7\text{R}^8\text{R}^9]^-$,

worin

Cp^* ein gegebenenfalls substituierter Cyclopentadienylrest ist,

M für Titan, Zirkonium und Hafnium steht und

40 $\text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7, \text{R}^8$ und R^9 für $\text{C}_1\text{-C}_{10}\text{-Alkyl}$ oder $\text{C}_3\text{-C}_{10}\text{-Cycloalkyl}$ - oder $\text{C}_6\text{-C}_8\text{-Arylgruppen}$, die ein- oder mehrfach durch Halogen, wie Chlor, Brom, Iod, substituiert sein können, stehen.

Als Isoolefine werden bevorzugt solche eingesetzt mit R^1 = Methyl und R^2 = $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkyl}$, wie Methyl, Ethyl und Propyl. Besonders bevorzugt sind Isobuten und 2-Methylbuten-1, insbesondere Isobuten. Als konjugierte oder nichtkonjugierte Diene sind bevorzugt solche mit 4 bis 10, insbesondere 4 bis 6 C-Atomen, wie Isopren, 2,3-Dimethylbutadien, Methylcyclopentadien und Limonen, bevorzugt Isopren, Piperylen und 2,3-Dimethylbutadien, insbesondere Isopren.

Als weitere copolymerisierbare ein- oder mehrfach ungesättigte organische Verbindungen mit bevorzugt 4 bis 10 Kohlenstoffatomen sind für das erfindungsgemäße Verfahren geeignet: Styrol, p-Methylstyrol und Divinylbenzol, besonders bevorzugt Divinylbenzol.

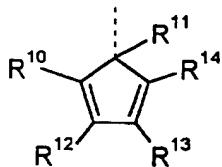
Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden die konjugierten oder nichtkonjugierten Diene und/oder die ein- oder mehrfach ungesättigten, organischen Verbindungen in Mengen von 0,01 bis 20 mol-%, bevorzugt in Mengen von 1 bis 10 mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Monomeren, copolymerisiert, wobei die Diene und die ein- oder mehrfach ungesättigten organischen Verbindungen in jedem Mischungsverhältnis untereinander copolymerisiert werden können.

Die erfindungsgemäße Polymerisation wird in bekannter Weise in Lösung, Suspension oder in der Gasphase kontinuierlich oder diskontinuierlich, ein- oder mehrstufig, bei einer Temperatur von -100°C bis $+100^\circ\text{C}$, bevorzugt -100°C bis $+50^\circ\text{C}$, und einem Druck von 0,1 bis 100 bar, bevorzugt 1 bis 50 bar, durchgeführt.

Dabei wird die Initiatorkomponente A) in einer Konzentration von 10^{-3} bis 10^{-7} , vorzugsweise 10^{-4} bis 10^{-6} mol/l Reaktorvolumen, eingesetzt.

Die Initiatorkomponente B) und/oder C) wird in einem molaren Verhältnis zur Komponente A) von 1 : 100 bis 10^4 : 1, bevorzugt von 1 : 10 bis 100 : 1, ganz besonders bevorzugt von 1 : 1 bis 10 : 1 eingesetzt (Komponente B und/oder C): (Komponente A).

Als gegebenenfalls substituierte Cyclopentadienylreste Cp^* der Komponente A) kommen insbesondere in Frage solche der nachstehenden Formel:



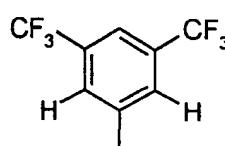
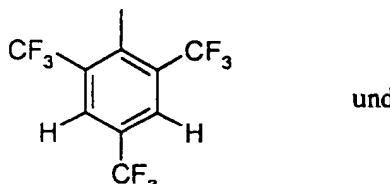
5

worin

R¹⁰ bis R¹⁴ gleich oder verschieden sind und stehen für Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, C₃-C₇-Cycloalkyl, das gegebenenfalls mit C₁-C₁₀-Alkyl substituiert sein kann, C₆-C₁₅-Aryl oder -Arylalkyl oder Si(R¹⁵)₃, mit R¹⁵ für C₁-C₁₀-Alkyl, ganz besonders bevorzugt mit R¹⁵ für Methyl. Als Reste R¹⁰ bis R¹⁴ der Cyclopentadienylreste kommt insbesondere der Methylrest in Frage.

Insbesondere werden als Komponente A) des Initiatorsystems eingesetzt: [(Cp*)₂ZrH₂]₂ und/oder (Cp*)₂ZrH₂.

Als Komponente B) und/oder C) kommen insbesondere solche Borverbindungen oder deren Tritylsalze in Frage, in denen R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ und R⁹ für C₆F₅ stehen. Ebenfalls in Frage kommen Arylreste mit CF₃-Substitution, wie



20

25

Die Zugabe der Initiatorkomponenten zum Monomergemisch kann gleichzeitig oder nacheinander, kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen. Die Initiatorkomponenten können auch präformiert werden. Unter Präformierung versteht man die Alterung der Initiatorkomponenten in Abwesenheit des einzusetzenden Monomeren.

Die erfundungsgemäße Polymerisation wird bevorzugt in Lösung- oder Suspension durchgeführt. Als Lösungs- oder Suspensionsmittel kommen solche organische Lösungs- oder Suspensionsmittel in Frage, die sich unter den Reaktionsbedingungen inert verhalten, wie Hexan, Cyclohexan oder Pentan, bevorzugt Hexan. Möglich ist auch der Einsatz von chlorierten Kohlenwasserstoffen wie Methylchlorid.

Die günstigste Menge an Lösungs- und/oder Suspensionsmitteln kann leicht durch entsprechende Vorversuche ermittelt werden. Sie beträgt im allgemeinen 60 bis 95 Vol-%, bezogen auf die Summe aus Lösungs- oder Suspensionsmittel und Monomer.

Das erfundungsgemäße Verfahren kann beispielsweise wie folgt durchgeführt werden:

Der auf Reaktionstemperatur gekühlte Reaktor wird z. B. mit gereinigtem Lösungsmittel und den Monomeren beschickt. Nach Temperieren des Reaktors auf die gewünschte Reaktionstemperatur wird ein kleiner Teil der Initiatorkomponente B zudosiert und mit der Monomerlösung gerührt. Anschließend werden die Initiatorkomponente A) und der Rest der Initiatorkomponente B) zudosiert und der Reaktorinhalt kräftig gerührt. Alle Manipulationen werden unter Schutzgas durchgeführt. Nach Beendigung der exothermen Reaktion wird z. B. mit 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol, gelöst in Ethanol, abgestoppt. Der Reaktor wird entspannt, die anfallende Lösung oder Suspension des Polymeren auf die übliche Art und Weise durch Strichen aufgearbeitet oder, falls gewünscht, die Polymerlösung in einer nachfolgenden Reaktion einer Halogenierung zugeführt. Auf diese Art und Weise kann das erhaltene Polymer direkt funktionalisiert, d. h. halogeniert werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein neues Initiatorsystem, das insbesondere geeignet ist zur Polymerisation von Isoolefinen.

Das Initiatorsystem besteht aus:

- A) [Cp*₂MH₂]₂; (Cp*)₂MH₂
- B) BR³R⁴R⁵ und/oder
- C) [CPh₃]⁺[BR⁶R⁷R⁸R⁹]⁻,

50

worin

Cp* ein gegebenenfalls substituierter Cyclopentadienylrest ist,

55

M für Titan, Zirkonium und Hafnium steht und

R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ und R⁹ für C₁-C₁₀-Alkyl- oder C₃-C₇-Cycloalkyl- oder C₆-C₈-Arylgruppen, die ein- oder mehrfach durch Halogen substituiert sein können, stehen.

Die Komponente A) des neuen Initiatorsystems ist beispielsweise bekannt aus A. M. Larsonneur, R. Choukroun, J. Jaud, Organometallics 1993, 12, 3216.

60

Die Komponenten B) und C) des neuen Initiatorsystems sind bekannt z. B. aus US 5 448 001.

Beispiele

Allgemeine Beschreibung der Polymerisationsversuche

65

Die Polymerisation wird in einem Glasreaktor durchgeführt. Dazu wurde zuerst das Isobuten einkondensiert und gegebenenfalls das Comonomer dazugegeben. In einem separaten Gefäß wurde ein Aliquot der Initiatorkomponente B)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

BEST AVAILABLE

DE 198 36 663 A 1

oder C) in Methylchlorid vorgelegt und mit der Initiatorkomponente A) versetzt. Die Initiatormischung wurde bis zur Zugabe zur Monomerlösung bei -78°C gehalten. Die Polymerisation wurde durch Zugabe der Initiatormischung gestartet und nach 30 min mit Methanol abgestoppt, das Polymer ausgefällt und bei 80°C 24 Stunden getrocknet.

Die Darstellung der Komponente A) erfolgte entsprechend der Vorschrift von Larsonneur et al. (siehe oben).

5

Polymerisationsbeispiele

a) Massepolymerisation

Bsp.	Initiator	[Metall]/ μmol	[B]/ μmol	Isobuten ml	T (°C)	Ausbeute (g)	M _w [#]	M _n [#]
1	Cp* ₂ ZrH ₂	33	33	100	-78	40	465	52,3
2	Cp* ₂ ZrH ₂	50	30	100	-35	17	204	83,3

20 *) = (CH₃)₃SiCp; #) = kg/mol

b) Slurripolymerisation

ba) Homopolymerisation

Bsp.	Initiator	[Metall]/ μmol	[B]/ μmol	Isobuten ml	T (°C)	Ausbeute (g)	M _w [#]	M _n [#]
3	Cp* ₂ ZrH ₂	50	50	20	-78	7,7	2680	351
4	Cp* ₂ ZrH ₂	50	50	20	-50	10	n.b.	n.b.
25	Cp* ₂ ZrH ₂	50	30	20	-35	8,5	138	70,3

40 Lösungsmittel: Dichlormethan: 80 ml; *) = (CH₃)₃SiCp; #) = kg/mol

bb) Copolymerisation

Bsp.	Initiator	[Metall]/ μmol	[B]/ μmol	Isobuten ml	Isopren ml	T (°C)	Ausbeute (g)	M _w [#]	M _n [#]
6	Cp* ₂ ZrH ₂	50	50	20	0,4	-78	9,5	566	217
7	Cp* ₂ ZrH ₂	50	50	20	0,4	-60	3,6	547	219
8	Cp* ₂ ZrH ₂	50	30	20	0,4	-35	6,5	174	82,5

55 Lösungsmittel: Dichlormethan: 83 ml; *) = (CH₃)₃SiCp; #) = kg/mol

Wie aus den Beispielen 5 und 8 zu erkennen ist, tritt bei Verwendung von Initiatoren, die Gegenstand dieser Erfindung sind, der Molekulargewichts-erniedrigende Effekt des Comonomeren bei höheren Temperaturen nicht auf.

60

Patentansprüche

65 1. Verfahren zur Herstellung von Polyisoolefinen, dadurch gekennzeichnet, daß man Isoolefine der Formel CH₂ = CR¹R² mit R¹ für Methyl und R² für C₁-C₁₀-Alkyl oder C₃-C₁₀-Cycloalkyl, gegebenenfalls mit konjugierten oder nichtkonjugierten Dienen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen und/oder kationisch polymerisierbaren, ein- oder mehrfach ungesättigten Verbindungen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen, bei Temperaturen von -100°C bis +100°C und Drücken von 0,1 bis 100 bar in Lösung, in Suspension oder in der Gasphase polymerisiert in Gegenwart von Initiatorssystemen bestehend aus den Komponenten A), B) und/oder C):

A) [Cp*₂MH₂]₂; (Cp*)₂MH₂

THIS PAGE BLANK (USPTO)

BEST AVAILABLE COPY

DE 198 36 663 A 1

B) $BR^3R^4R^5$ und/oder
C) $[CPh_3] \cdot [BR^6R^7R^8R^9]^-$,

worin

Cp^* ein gegebenenfalls substituierter Cyclopentadienylrest ist,

M für Titan, Zirkonium und Hafnium stehen kann und

$R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8$ und R^9 für C_1 - C_{10} -Alkyl- oder C_3 - C_{10} -Cycloalkyl- oder C_6 - C_8 -Arylgruppen, die ein- oder mehrfach durch Halogen substituiert sein können, stehen.

5

2. Neue Initiatorsysteme zur Polymerisation von Isoolefinen bestehend aus Komponenten A), B) und/oder C):

A) $[Cp^*_2MH_2]_2; (Cp^*)_2MH_2$
B) $BR^3R^4R^5$ und/oder
C) $[CPh_3] \cdot [BR^6R^7R^8R^9]^-$,

10

worin

Cp^* ein gegebenenfalls substituierter Cyclopentadienylrest ist,

M für Titan, Zirkonium und Hafnium stehen kann und

$R^3, R^4, R^5, R^6, B^7, R^8$ und R^9 für C_1 - C_{10} -Alkyl- oder C_3 - C_{10} -Cycloalkyl- oder C_6 - C_8 -Arylgruppen, die ein- oder mehrfach durch Halogen substituiert sein können, stehen.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)

- Leerseite -

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (b6)